



TITLE:

Development of rotaxane-type insulations
for improving physical properties of π -
conjugated metallowires(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hosomi, Takuro

CITATION:

Hosomi, Takuro. Development of rotaxane-type insulations for improving physical
properties of π -conjugated metallowires. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21116>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	細見 拓郎
論文題目	Development of rotaxane-type insulations for improving physical properties of π -conjugated metallowires (π 共役メタロワイヤの物性向上を指向したロタキサン型被覆構造構築手法の開拓)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、被覆型分子ワイヤの合成および機能に関する研究結果を纏めたものであり、序論を含む 6 つの章からなっている。</p> <p>序論では、π 共役金属錯体の電子・光学材料としての有望性を述べたのちに、その現状を整理した。その中で、固体物性制御の困難さと化学的不安定性とを克服する上での「被覆」戦略に焦点を当て、その有効性について述べた。重要となるのが被覆構造の種類および構築手法であり、環状被覆の有する利点およびその発展の歴史の詳細を記した。その上で、未だ被覆構造内に導入可能な金属錯体・配位子構造が合成的制約により著しく限られていることを示した。これらの現状を考察したうえで、本学位論文において如何にそれらの問題の解決に取り組むかを提示した。</p> <p>第 1 章では、鉄 (II) ビス (ターピリジン) 錯体構造によって伸長した被覆型 π 共役メタロポリマーの合成に成功した。この際、完全メチル化 α シクロデキストリンを環状分子として用いた [1] ロタキサン構造を鍵骨格としている。本ポリマーの構築においては、親水性溶媒中で発生させた [1] ロタキサン構造に対して、親水性溶媒中への溶解性が低いターピリジン部位をいかに導入するかが重要である。そこで、あらかじめ主鎖の伸長によって π 共役鎖の被覆構造を固定化したのちに、有機溶媒中でその両端にターピリジン部位を導入することで被覆型架橋モノマーを合成した。この架橋モノマーと鉄 (II) イオンとの配位重合によって形成されたメタロポリマーは、化学的な酸化還元刺激に応じて主鎖結合の切断・形成の切り替えが可能であることが明らかとなった。</p> <p>第 2 章では、より被覆率の高い被覆型 π 共役メタロポリマーの合成を行った。第 1 章で問題となったのは、目的となる配位子部位であるターピリジン骨格の親水性溶媒に対する溶解性の低さである。そこで本章では、あらかじめ目的の配位子部位を金属イオンに配位させた親水性カチオン性錯体を反応に用い、反応後に配位金属を除去するという戦略をとった。結果、第 1 章で得られたものよりも高い被覆率を有する架橋モノマーを得ることに成功した。この被覆率の改善によって、鉄 (II) イオンとの配位重合によって形成されたメタロポリマーの分子内電荷移動度は、第 1 章のものよりも明確に高い値を示した。また、コバルト (II)・ニッケル (II)・ルテニウム (II) についても同様の被覆型 π 共役メタロポリマーを得ることに成功している。</p> <p>第 3 章では、π 共役鎖中にビピリジン配位部位を有する被覆型配位子ポリマーの合成を行った。本章では、ビピリジン配位子部位をより小さな構造に分割することで溶解性を向上させ、ロタキサン構造を固定化したのちに、カップリング反応により結合させる</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	細見 拓郎
<p>という手法を用いた。この手法は形式的にはホモカップリング型の重合であり、構造的に一義性の高いポリマーを得ることが可能である。この戦略を用いて得られた被覆型配位子ポリマーは、様々な典型金属元素に対して配位性を示し、配位金属種に応じた発光色の変化を示した。より価数の高い金属種において、発光波長のより大きな変化幅が観測されており、この違いは LUMO 準位の低下幅の違いに起因することが量子化学計算の結果から示唆されている。さらにこれらのポリマーは、非被覆型の参照分子とは異なり、固体中でも高い発光量子効率と溶液中と同等の発光色を示した。さらに、固体状態でも金属イオンに対する応答性を保持していることが明らかとなり、固体ポリマーの成型後の発光色変化という新たな機能性が見出された。</p> <p>第 4 章では、環状被覆を用いた不安定金属錯体の安定化に取り組んだ。ビス（ジチオベンゾエート）型遷移金属錯体は、配位子・金属の双方が関与した興味深い電気化学的挙動を示すにも関わらず、その化学的不安定性から、詳細な研究が進んでこなかった。この性質は本章で意図する被覆構造の構築においても制限となり、自己包接を行うための親水性溶媒条件下で目的錯体を形成することが困難であるという問題に直面する。これを解決するために、完全メチル化 α シクロデキストリンの「フリップピング」と呼ばれる現象を利用して、有機溶媒中での被覆型配位子の速度論的単離に成功した。この被覆型配位子を用いることで、目的の被覆型ニッケル(II)ビス（ジチオベンゾエート）型錯体の合成を達成した。得られた被覆型錯体は、非被覆型の参照分子と比較して明瞭に高い化学的安定性を示し、さらにその可逆的な還元挙動をサイクリックボルタンメトリー上で観測することにもはじめて成功した。</p> <p>第 5 章では、第 4 章で開発したジチオベンゾエート型配位子を利用して、バルク金属表面への被覆型分子の接合を試みた。π 共役分子を集積して電子デバイスを構築する方法論の開発は、今日における分子エレクトロニクス分野の重要な課題の一つである。電極となるバルク金属に π 共役分子を集積させるにあたっては、π 共役分子間の凝集を抑制しつつ、π 共役分子を直立かつ高密度に集積させる必要がある。そこで第 5 章では、ジチオベンゾエート型配位子を接合部位として有する被覆型アンカー分子を設計し、金属電極への接合を試みた。その結果、適切に被覆率を制御することで、被覆型アンカー分子が金属電極に接合することを電気化学的に観測した。この被覆型アンカー分子は非被覆型のリファレンス分子と比較して優位に高い表面修飾率を示し、また、サイクリックボルタンメトリーの繰り返し掃引に対してもより高い耐性を示した。これは、被覆によって、分子間あるいは分子－電極表面における弱い物理吸着を抑制した結果と考えられ、π 共役分子－バルク金属接合における被覆構造の優位性が明らかとなった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本学位論文は、被覆型 π 共役メタロワイヤの合成および機能に関する研究結果を纏めたものである。主な成果の概要は以下のとおりである。

(1) 完全メチル化シクロデキストリンを環状分子として有する被覆型分子に対して、種々の金属イオンに配位可能な配位子部位を導入する手法を開発した。この方法論を用いて得られた配位子と鉄イオンとの共重合によって、被覆型 π 共役メタロワイヤを得ることに成功している。さらにこの被覆型 π 共役メタロワイヤが、酸化的な刺激に応じて可逆的に重合状態を切り替え可能であるという機能性を有することが見出された。

(2) 溶解性ユニットとしてのカチオン性金属錯体の利用という手法を開発することで、より高い被覆率を有する[1]ロタキサン型配位子の合成に成功した。この配位子を用いて得られた被覆型 π 共役メタロワイヤは、被覆率と高さを反映して、有機溶媒に対する高い溶解性と炭素共役系に匹敵する高い分子内電荷移動度とを発現した。

(3) 主鎖上にビピリジン型配位子部位を有する被覆型 π 共役ポリマー配位子の合成に成功した。得られたポリマー配位子は、各種典型金属元素に対して配位性を示し、その金属種に応じた発光色の変化を示した。この変化を固体状態へと応用することで、固体 π 共役ポリマーの発光色を、金属イオン種の添加という簡便な手法を用いることでチューニングすることを達成した。

(4) 完全メチル化シクロデキストリンのフリッピング現象を利用することで、ニッケルビス(ジチオベンゾエート)錯体に対する環状被覆構造を得ることに成功した。この錯体の効率的な合成および溶液中での安定性に対して顕著な被覆効果が表れていることが見出された。さらに、その可逆な還元挙動を観測することに初めて成功した。

(5) 金属電極表面への接合点としてジチオベンゾエート部位を導入した新規被覆型アンカー分子を設計・合成した。本分子の被覆率を適切に制御することで、電極表面に対して効率的な接合可能であることが示され、被覆による分子接合の密度および安定性の向上効果が明らかとなった。

以上のように本論文では、被覆型 π 共役メタロワイヤに対する新規合成法の開発とその機能性の開拓、並びに電極表面への接合制御に成功した。その中でも特に、金属の価数・酸化数変化に応じた被覆型共役メタロワイヤの新規物性の開拓は、被覆効果と金属錯体の性質とを融合した新たな機能性材料の可能性を拓くものである。本研究成果は、将来の分子材料研究開発や、錯体化学物性における基礎研究への貢献において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。